



TITLE:

多次元系分子の振動カオスのエネルギー量子化((3)化学反応、トンネル現象における半古典理論,京大基研短期研究会「量子カオス:理論と実験の現状」,研究会報告)

AUTHOR(S):

高塚, 和夫

CITATION:

高塚, 和夫. 多次元系分子の振動カオスのエネルギー量子化((3)化学反応、トンネル現象における半古典理論,京大基研短期研究会「量子カオス:理論と実験の現状」,研究会報告). 物性研究 2003, 80(1): 126-132

ISSUE DATE:

2003-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97520>

RIGHT:

多次元系分子の振動カオスのエネルギー量子化

東京大学大学院総合文化研究科 高塚和夫¹

多次元カオスのエネルギー量子化の発展を概観する.

1 Gutzwiller 公式とその困難

1917年の有名な論文[1]の中でEinsteinは、Sommerfeldらの量子化条件が正準不変ではないことを指摘した上で、トーラスの大きさを測ることで量子化することを提案した. さらに、マスロフ指数の重要性などがKellerらによって定式化され、現在はトーラス量子化と呼ばれている. その量子化条件はEBK (Einstein-Brillouin-Keller) 量子条件として良く知られている[2]. その論文の末尾で、Einsteinは、トーラスが存在しない場合、つまり非可積分系、つまりカオスの系では、量子化すべき幾何学的対象が残っていないので、彼の理論が使えないことを指摘している. おそらくEinsteinは、カオスの量子化の困難に気がついた初めての人である.

1960年代になると、ハミルトン系のカオスに火がつき、その量子化の問題が再び表舞台に登場した. 1969-70年のころのGutzwillerによるPeriodic Orbit Theoryが現れて以来のことである[3]. 彼は、状態密度の半古典表現が周期軌道だけによって書かれることを示した. 結果は以下の通りである.

$$D(E) \simeq \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int \int dq dp \delta(E - H_{cl}(q, p)) + \frac{1}{\pi\hbar} \sum_{\gamma} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{T_{\gamma} \cos\left(k\left(\frac{W_{\gamma}}{\hbar} - \frac{\pi}{2}\lambda_{\gamma}\right)\right)}{\sqrt{|\text{Det}(M_{\gamma}^k - I)|}}. \quad (1)$$

この式の右辺第一項は、古典的ないわゆるThomas-Fermiの状態密度そのものである. これは、長さゼロの周期軌道からきている. 第二項の γ は、有限の周期(T_{γ})を持つ周期を区別する. W_{γ} と λ_{γ} はそれに付随する一周当たりの作用関数とマスロフ指数. 軌道が元の点に回帰したときに、ポアンカレ写像を作ることができるが、その面内の(つまり軌道に横断的な方向の)モノドロミー行列を M_{γ}^k とする. 最後に、 k は周期軌道に乗って回転する回数を表す. この第二項は、エネルギーによって振動するので、量子状態密度 $D(E)$ のスパイク構造(離散スペクトル)を形成すると期待されるのである.

Gutzwillerの跡公式には、問題は二つある. 一つは理論的な課題で、式(1)の級数の絶対収束性が保証されないという問題である. 他の一つは、周期軌道をどうやって見つけるかという技術的なことである. カオス状態の位相空間には、無限個の周期軌道が埋め込まれている. その数は、リアプノフ指数を ξ として、 $\exp(\xi T)/T$ という形で周期 T が長くなると爆発的な増え方をする. 不安定な周期軌道一本一本からは、基本的には、ローレンツ型のピークが付随するので、まともに考えた

¹E-mail: kaztak@mns2.c.u-tokyo.ac.jp

ら，特殊な場合を除いて収束するとは考え難い．技術的に周期軌道はどうやって見つけることができるだろうか．実際，この種のアлゴリズムの研究もかつては精力的に行われた．しかし，2次元程度の系ならばよいが，多次元ではどう考えても見込みが無い．

2 カーネルによる相関関数の指数関数的発散

Feynman の積分核 K の半古典近似を使って，相関関数は

$$\langle \phi(0) | \phi(t) \rangle = (2\pi i \hbar)^{-N/2} \int \int \Phi^*(q_t) \phi(q_0) \left| \frac{\partial q_t}{\partial p_0} \right|^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{i}{\hbar} S_1(q_t, q_0, t) - i\pi \frac{\lambda}{2} \right) dp_0 dq_0 \quad (2)$$

と書かれる．量子スペクトルは，このフーリエ変換で得られる．ここでは，周期軌道ではなく，任意の古典軌道を多数走らせて，相関関数の精度を高めておけば良い．従って，期待通りにいけば，周期軌道を探すという困難から逃れて，力づくでエネルギー量子化ができそうである．もっとも，その分だけ何が量子化に導いているか，定在波をサポートする背景にある幾何学は何か，という物理が消えていってしまう．

それはともかくとして，大雑把に言って，相関関数の中の振幅項は

$$\det. [\partial q_t / \partial p_0] \sim \exp(\langle K \rangle_t t) \quad (3)$$

と評価することができる．ここで， $\langle K \rangle_t$ は局所 K エントロピー [5]

$$K(t) = \sum_{\omega_j^2 < 0} |\omega_j^2|^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

の時間平均である． ω_j^2 は軌道に沿って計算した，ポテンシャルのヘッシアン固有値である．つまり，カオスが強い場合には，局所 K エントロピーは大きな正の値をとるから，相関関数の振幅項に現れる $|\partial q_t / \partial p_0|^{1/2}$ は，指数関数的に増大してしまうことが予想される．そして，実際その通りである [6]．指数関数的に増大する関数のフーリエ変換は，たかだかローレンツ型のスペクトルしか与えない．ここにカオスの量子化の困難が典型的に現れており，結局，Gutzwiller 公式の困難さの一部も同根である．

3 振幅項がない相関関数

マスロフ型の波動関数の

$$\Psi(q, t) = F(q, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_2(q, p_0) \right] \quad (5)$$

から出発することにする．ここで， S_2 は Goldstein の教科書 [7] が言うところの F_2 型の母関数である． $F(q, t)$ の半古典運動方程式は，

$$\frac{\partial F}{\partial t} + v \cdot \nabla F + \frac{1}{2}(\nabla \cdot v)F = 0 \quad (6)$$

である. ただし, $v = \nabla S_2$. こうして, 作用面 S_2 上に時間発展していく波束が得られることになるはずである. この作用面は, 時刻ゼロにおいて, どの点 q_0 においても, 全て同じ運動量 p_0 で走り出す古典軌道を生み出す. 式 (5) の関数を Action Decomposed Function (ADF) と呼ぶ [8]. その解は,

$$\Psi_{p_0}(q, t) = \int \delta(q - q_t(q_0, p_0)) F(q_0, 0) \left| \frac{\partial q_t}{\partial q_0} \right|^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_2(q_t, p_0, t) - \frac{i\pi M}{2} \right] dq_0. \quad (7)$$

これを使って, 対称性の高い次の相関関数を考えてみよう.

$$\begin{aligned} C_{p_0}(-t, t) &= \langle \Psi_{p_0}(-t) | \Psi_{p_0}(t) \rangle = \int dq_{01}^{\frac{1}{2}*} dq_{02}^{\frac{1}{2}} dq_{-t}^{\frac{1}{2}} dq_t^{\frac{1}{2}*} \delta(q_{-t} - q_t) \\ &\times F^*(q_{01}, 0) F(q_{02}, 0) \exp \left[\frac{i}{\hbar} (S_1(q_t, q_{02}, t) + p_0 q_{02} - S_1(q_{-t}, q_{01}, -t) - p_0 q_{01}) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

ここで, $C_{p_0}(-t, t) = C_{p_0}(t, -t)^*$ は明らかである. これを計算するには, デルタ関数が要求しているように, $t = 0$ において運動量が p_0 で出発し, その端点が $q_{-t} = q_t$ を満たして終了する 2 本の軌道を探さなければならない. 可能な C_{p_0} のうち, どのような p_0 が積分に効きそうか, また初期運動量で平均するという意味でも, 式 (8) の $C_{p_0}(-t, t)$ を p_0 について積分してみると, $\delta(q_{01} - q_{02})$ が現れる. 結局,

$$q_t(q_{01}, p_0) = q_{-t}(q_{01}, p_0) = q_t(q_{01}, -p_0) \quad (9)$$

が, 一對の軌道に要求される幾何学的条件である.

この性質を満たす多次元の軌道のタイプとして, 二つの場合が考えられる. (1) 厳密な周期軌道の場合. (2) もう一つは, もっと単純で,

$$p_0 = 0 \quad (10)$$

を満たす軌道である [9]. 式 (9) を満たすのは, 自明である.

我々は, 周期軌道の呪縛から逃れたいので, 以下では, とりあえず, 後者のタイプの軌道について調べることにする. この軌道は, $-t$ で q_{-t} を出発した軌道が $t = 0$ で完全に停止し, 再び同じ軌跡を描いて同じ点 $q_t (= q_{-t})$ に戻ってくことを要求している. この軌道を **折り返し軌道** (Turn-back orbit) と呼ぶことにする. 条件, 「 $q_{01} = q_{02}$ かつ $p_0 = 0$ 」は分かりやすい物理的状況を表している. 壁に一本のロープを固定して, 他の端から波を送り込むように一様に振ってやる, ということに似ている. 壁に向かう波の位相と反射して出てくる波の位相が一致すれば, 定在波が観察できる筈である.

という訳で, 式 (8) の $C_{p_0}(-t, t)$ において, $q_{01} = q_{02}$ かつ $p_0 = 0$ のものだけを寄せ集めることにし, そうしてできる擬相関関数

$$\begin{aligned} \tilde{C}_I(-t, t) &= \int dq_{01}^{\frac{1}{2}*} dq_{01}^{\frac{1}{2}} dq_{-t}^{\frac{1}{2}} dq_t^{\frac{1}{2}*} \delta(q_{-t} - q_t) \\ &\times F^*(q_{01}, 0) F(q_{01}, 0) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_1(q_t, q_{01}, t) - \frac{i}{\hbar} S_1(q_{-t}, q_{01}, -t) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

を考える．ここでは，相関関数の絶対的な精度にこだわる必要は無いので，停留位相近似を丁寧に実行することはしない． $\tilde{C}_I(-t, t)$ は，

$$\tilde{C}_I(-t, t) = \int dq_0 F(q_0, 0)^* F(q_0, 0) \exp\left[\frac{i}{\hbar} (S_1(q_t, q_0, t) - S_1(q_{-t}, q_0, -t)) - i\frac{\pi}{2} M(q_{-t} \rightarrow q_t)\right] \quad (12)$$

となる．これを AFC-I (Amplitude-free quasi-correlation function, Type-I) と呼ぶことにする．注目すべき事実は，この相関関数からは，忌まわしい振幅項 $|\partial q_t / \partial q_0|^{1/2}$ がなくなっていることである！ $|\partial q_t / \partial q_0|^{1/2}$ は指数関数的増加をするのであった．ただし，式 (12) には，マスロフ指数が重要な量子位相として残っているののであって， $\partial q_t / \partial q_0$ の計算が不必要になったわけではない [10]．

さて，我々は AFC-I を数値的に検証することを試みた [11]．紙幅の都合で結果だけをまとめておくと，次のことが明らかになった．(1) ほぼ正しいスペクトル位置にスペクトルを与える．(2) しかし，雑音が大きき場合があり，虚のスペクトルが立つように見えることすらあることが分かった．

$\tilde{C}_I(-t, t)$ から得られるスペクトルに雑音などが混じることの原因を探るため，式 (12) をもう一度調べてみよう．その q_0 積分において，位相が停留値をとる条件を調べてみると， $(q_{2t}, p_{2t}) = (q_0, p_0)$ を満たす周期軌道が再び現れてしまうのだ．AFC-I のスペクトルに雑音が多いのは，振動積分が，収束するほどうまく処理できていないのが原因のようである．

さて，停留位相条件は， $\hbar \rightarrow 0$ のときに，厳密な周期軌道を要求するが，実際の量子系では，プランク定数はゼロではない有限値である．このことから，厳密周期軌道という要求は，若干和らげることができるだろう．つまり，周期軌道的であればよいとする．このことを効果的に数式に取り込むために，式 (12) の中の $F^*(q_0, 0)F(q_0, 0)$ を

$$F^*(q_0, 0)F(q_0, 0) \rightarrow \frac{1}{2} (F^*(q_{2t}, 0)F(q_0, 0) + F(q_{2t}, 0)F^*(q_0, 0)) \quad (13)$$

と置き換えることにする [12]． $t = 0$ における関数 $F(q_0, 0)$ を，空間的に局在するようにとる．この置き換えによって，軌道が時刻 $2t$ に同じ領域に来たときに限り，式 (13) の右辺は大きくなる．しかし， $t = 0$ では $p_0 = 0$ で出発したのだから（つまり，エネルギーは全て位置エネルギーだったのだから）， $2t$ に同じ配位空間の点に帰ってくれば， $p_{2t} = 0$ にならなければならない．つまり，周期軌道である．しかし，実際には， $F(q_0, 0)$ は広がりを持っているので，そのような周期軌道の近傍の軌道だけが，結果として積分に寄与するはずである．こうして置き換えを行った擬相関関数を，AFC-II と呼ぶことにしよう．

数値的検証 次のように，改変された Hénon-Heiles ハミルトニアン

$$H = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y} + \frac{x^2 + y^2}{2} + Ax + x^2(0.6y^2 + y) + \frac{y^3}{3}(0.2y - 1), \quad (14)$$

でテストする．ただし， $m_x = 1.0087$ ， $m_y = 1.0$ ， $\hbar = 0.005$ ． $F(q_0, 0)$ はガウス関数にとっておき，それをミミックするように， $p_x(0) = p_y(0) = 0$ の下で，トラジェクトリーのサンプリングを行う．量子波束をシュレディンガー方程式によって時間発展させて計算して得た相関関数から計算したスペクトル（以下 FQ スペク

トルと呼ぶ) と AFC-II を使って計算したスペクトル (AFC-II スペクトルと呼ぶ) を比較した図を以下に示す. 擬相関関数は, もはや FQ スペクトルで使ったものとは同じではないので, スペクトル高は比較の対象ではない. 問題は, 固有値に対応するスペクトル位置である.

次の二つの典型的なケースを示す. 最初は, 壊れたトーラス [13] が存在する場合 (弱いカオス系) のスペクトルである (図 1). この場合も, 一致は非常に良い. このスペクトルでは, 固有値が等間隔に分布しているように見えるが, 実際にはその回りで揺らぎを持っている. カオスは弱いように見えるが, 半古典カーネルを使った相関関数の方は, 確かに指数関数的に増加する.

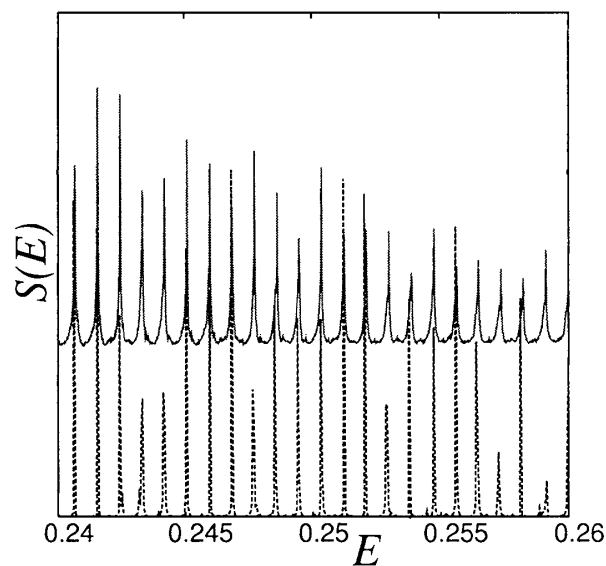


図 1: 弱いカオス系の AFC-II スペクトル (上段) と量子スペクトル (下段) の比較. $E = 0.25$ の近傍. $A = 0.0, T = 1309$.

次は, 強いカオス系の量子化である. $E = 0.15$ におけるポアンカレ面を見ると, 小さい若干のトーラスが残っているものの, 許された領域のほとんどが強いカオスに覆われている. この強いカオスに直面して, AFC-II は, 各スペクトル線に幅を持ってしまう. しかし, スペクトル線が正しい位置に立っていることを示すために, AFC-II スペクトルを 2 乗して見やすくしてみたものが, 図 2 である. この強いカオスにあっても, 量子化されたエネルギー位置の一致は, 驚異的とさえ言える. KAM トーラスが存在している場合から, それが破れている場合や強いカオスに至るまで, それらを区別しないで, 同じ数式, 同じ方法を使って量子化できることは, 注目に値する.

4 結論

以上に述べたように, 困難を極めたカオスの量子化の問題に大きな前進が見られたと思う. 弱い周期性を持つ折り返し軌道が, 半古典の定在波を支える幾何学である. これらの軌道上では, 指数関数的に増加する振幅項を 1 と置くことができる. そのために, トーラスが存在する場合からカオスまで, 一貫して量子化がで

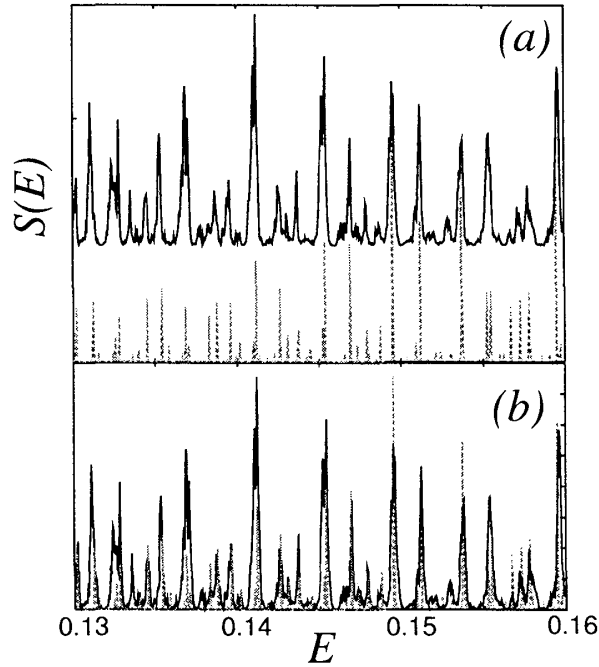


図 2: 強いカオスの AFC-II スペクトル (実線) と量子スペクトル (破線) の比較. $E = 0.15$ の近傍. $A = 0.1$, $T = 655$. AFC-II スペクトルは 2 乗してある.

きるのである. また, 擬相関関数の計算が極めて簡単なので, 多次元系の量子化が容易にできるようになった. (折り返し軌道のサンプリングは用意であるし, 弱い周期性は式 (13) で実効的に処理される.) 実際上興味のある多次元系の量子化の問題に, 大きな可能性が開けたと言ってよい. 実際, 我々は, AFC-I のレベルで, 7 個の同種粒子からなるクラスターの構造転移を含む強いカオス振動の量子化を行った [6].

参考文献

- [1] A. Einstein, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **19**, 82 (1917).
- [2] a) L.E. Reichl, The Transition to Chaos (Springer, Berlin, 1992). (b) K. Nakamura, Quantum Chaos (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- [3] M.C. Gutzwiller, J. Math. Phys. **11**, 1791 (1970); *ibid.* **12**, 343 (1971); *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (Springer, Berlin, 1990).
- [4] L. S. Schulman, *Techniques and Applications of Path Integration* (Wiley, New York, 1981).
- [5] R.J. Hinde, R.S. Berry, and D.J. Wales, J. Chem. Phys. **96**, 1376 (1992) R.J. Hinde and R.S. Berry, J. Chem. Phys. **99**, 2942 (1993).
- [6] A. Inoue-Ushiyama and K. Takatsuka, Phys. Rev. E **64**, 056223 (2001).

- [7] H. Goldstein, Classical Mechanics (Addison-Wesley, New York, 1980).
- [8] K. Takatsuka and A. Inoue, Phys. Rev. Lett. **78**, 1404 (1997); A. Inoue-Ushiyama and K. Takatsuka, Phys. Rev. **A 59**, 3256 (1999); *ibid.* **A 60**, 112 (1999).
- [9] K. Takatsuka, Phys. Rev. E **64**, 016224 (2001).
- [10] S. Takahashi and K. Takatsuka, 投稿準備中.
- [11] K. Hotta, S. Takahashi, and K. Takatsuka, 投稿準備中.
- [12] K. Hotta and K. Takatsuka, 投稿中.
- [13] C. Jaffé and W.P. Reinhardt, J. Chem. Phys. **77**, 5191 (1982); R.B. Shirts and W.P. Reinhardt, J. Chem. Phys., **77**, 5204 (1982).